

文章编号: 1004-1656(2015)10-1427-07

## 双氧水工作液中蒽醌的降解与再生

张涛, 段正康\*, 李晟, 闫建华, 谢帆  
(湘潭大学化工学院, 湖南 湘潭 411105)

**摘要:** 双氧水是一种重要的无机化工原料和精细化工产品, 广泛应用于化工、纺织、造纸、食品、医药、冶金、电子、农业、军事、环保等领域。而蒽醌法以其相对成熟的工艺成为当今世界双氧水的主要生产方法。本文阐述了双氧水工作液中有效蒽醌的降解机理, 包括氢化降解、氧化降解以及溶剂的降解, 并对工作液中有效蒽醌的降解总反应作出可能性推测; 介绍了活性氧化铝及碱液的再生机理; 总结了近年来提高活性氧化铝再生效果方法的研究情况。

**关键词:** 双氧水; 降解; 活性氧化铝; 再生机理; 再生效果

**中图分类号:** O625.463 **文献标志码:** A

### Degradation and regeneration of anthraquinone in working solution of hydrogen peroxide

ZHANG Tao, DUAN Zheng-kang\*, LI Sheng, YAN Jian-hua, XIE Fan  
(School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract:** Hydrogen peroxide was an important inorganic chemical materials and fine chemical products, and was widely used in chemical, textile, paper, food, pharmaceutical, metallurgy, electronics, agriculture, military, environmental protection and other fields. The anthraquinone was relatively mature technology to become the world's leading producer of hydrogen peroxide method. In this paper, the degradation mechanism of effective anthraquinone in working solution was performed, including the degradation of hydrogenation, degradation of oxidation and degradation of solvent, and the total figure of degradation products generated was supposed, the regeneration mechanism of activated alumina and lye were introduced, the research progress in improvement of regenerative effect of activated alumina in recent years was reviewed.

**Key words:** hydrogen peroxide; degradation; activated alumina; the mechanism of regeneration; regeneration effect

双氧水是一种重要的无机化工原料和精细化工产品, 广泛应用于化工、纺织、造纸、食品、医药、冶金、电子、农业、军事和环保等领域。随着全球经济的快速发展, 双氧水的应用领域不断开拓, 双氧水的需求量也越来越大。目前, 国内外生产双氧水的主要方法是蒽醌法<sup>[1-3]</sup>。但在其循环生产过程中容易产生大量降解物, 它们裹带工作液中的有效蒽醌、磷酸三辛酯、重芳烃等有机成份使工作液的表面张力下降, 粘度增加, 系统阻力增高, 有效成份流失, 导致双氧水产率降低、质量下降、

生产成本提高。因此, 工作液中有效蒽醌的降解与再生问题是需要着重研究的课题。

本文对双氧水工作液中的降解和再生问题进行重点介绍。

### 1 降解物的成份与含量

在工作液的循环过程中, 有效蒽醌不断进行氢化、氧化反应, 同时会有一些副反应的发生使其失去生产双氧水的能力, 此现象称之为蒽醌的降

收稿日期: 2015-03-26; 修回日期: 2015-06-01

基金项目: 湖南省教育厅项目(14A145)资助

联系人简介: 段正康(1964-), 男, 教授, 主要从事精细化学品合成研究。E-mail: dzk0607@163.com

解。在实际的生产过程中,由于工作液组成较为复杂,其中发生的反应繁多,到目前为止,也仅弄清楚了某些部分。

蒽醌法工艺由黎明化工研究院研发,随后又对其降解物进行了更深一步的研究。曾合成并鉴定出工作液中的一部分降解物<sup>[4]</sup>,它们是:2-乙基蒽醌、2-乙基羟基蒽醌和四氢-2-乙基蒽醌环氧化物。郭绪明等<sup>[5]</sup>鉴定出了两种新的降解物:四氢-2-乙基羟基蒽醌和六氢-2-乙基羟基蒽醌。Drelinkiewicz<sup>[6]</sup>通过对2-乙基蒽醌的深度氢化,然后利用液相色谱、薄层色谱、红外光谱、核磁共振波谱等方法鉴定出2-乙基蒽、2-乙基蒽酮、四氢-2-乙基蒽、六氢-2-乙基蒽、八氢-2-乙基蒽和十氢-2-乙基蒽等一系列降解物的存在。

段正康等<sup>[7-8]</sup>对工作液中降解物的种类与含量进行了定性和定量分析。通过分析得到了工作液中主要降解物的种类为四氢-2-乙基蒽酮的同分异构体、六氢-2-乙基蒽酮环氧化物、四氢-2-乙基蒽酮环氧化物和六氢-2-乙基蒽酮,各个组份独自的含量在工作液中占0.1%-0.5%之间。同时,还鉴定出2-乙基蒽酮、八氢-2-乙基蒽酮、2-乙基羟基蒽醌、二氢-2-乙基蒽酮环氧化物、八氢-2-乙

基-二羟基蒽醌二环氧化物、2-乙基蒽酮异构体和四氢-2-乙基蒽酮异构体等的存在,但这些组分含量很低,在工作液中的含量均小于0.1%。

## 2 降解机理

根据双氧水的生产原理以及已经被鉴定出的降解物种类,工作液中有效蒽醌的降解可以分成氢化降解和氧化降解,其中氢化降解包括蒽醌芳环的深度氢化和羰基键的氢解。

### 2.1 蒽醌芳环的深度氢化

蒽醌芳环的氢化主要是指2-乙基蒽醌和四氢-2-乙基蒽醌的深度氢化。氢化过程的机理是在钌催化剂的存在下,蒽醌中羰基双键上发生加氢反应被还原为氢蒽醌,生成的氢蒽醌与蒽醌通过氢键相结合,形成相应的分子化合物蒽醌氢蒽醌。但由于蒽醌中的两个羰基属于第二类定位基,该定位基使旁边的两个苯环钝化,使得在苯环上的取代反应变得困难,同时, $\beta$ 位烷基降低了苯环加氢的反应速度,使其容易发生深度氢化副反应<sup>[9]</sup>。2-乙基蒽醌的深度氢化反应如图1:

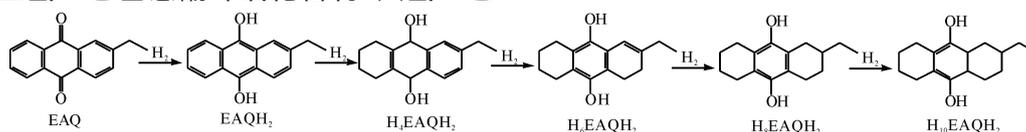


图1 2-乙基蒽醌的深度氢化反应

Fig. 1 The reaction of deep hydrogenation of EAQ

### 2.2 羰基的氢化降解

Drelinkiewicz<sup>[10]</sup>的研究认为,由于在氢化过程中氢蒽醌和羟基蒽醌之间存在异构平衡,当钌催化剂含量过高时,芳环中羰基会发生氢解生成羟基蒽醌,羟基蒽醌在钌催化剂的作用下生成蒽醌,

蒽醌会发生缩聚反应形成二聚体。后续的研究指出<sup>[11]</sup>工作液的酸碱性和水含量与羰基的氢解反应有关,并不影响苯环的加氢,但是最终会影响降解的方向。羰基的氢化机理如图2:

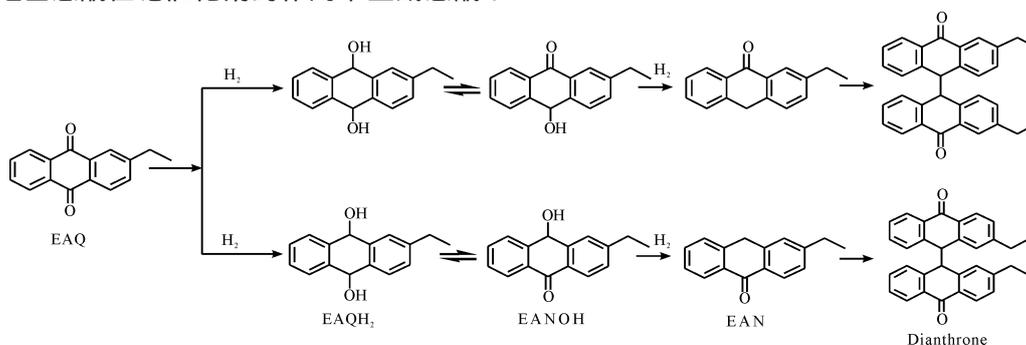


图2 羰基的氢化机理

Fig. 2 The mechanism of hydrogenation of carbonyl

2.3 氧化降解

在氧化阶段,工作液中的氢蒽醌被氧气氧化后生成蒽醌和双氧水,由于双氧水具有氧化性,会将工作液中的四氢-2-乙基蒽醌和六氢-2-乙基蒽醌氧化成相应的蒽醌环氧化物,而八氢-2-乙基蒽醌被氧化为均苯四甲酸酐(PDMA),氧化降解机理如图 3:

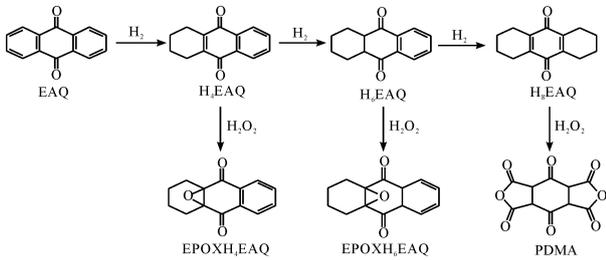


图 3 氧化降解机理

Fig. 3 Reaction mechanisms of degradation of oxidation

2.4 工作液的降解

工作液中溶剂的性质不仅直接决定装置的产能,而且对整个生产过程的操作效率、有效蒽醌的降解都有较大影响。目前,国内主要采用 C<sub>9</sub> 重芳烃与磷酸三辛酯混合溶剂体系,其体积比为 75 : 25。工作液中溶剂组分的抗氧化性能、抗氢化性能和抗水解能力变差,都会导致有效蒽醌发生降解反应<sup>[12]</sup>,最终导致双氧水产品中的有机碳含量增高,产品质量下降。

根据工作液的氢化降解和氧化降解机理以及工作液中被鉴定出的降解物,对工作液中有效蒽醌的降解总反应作出可能性推测,表达如图 4:

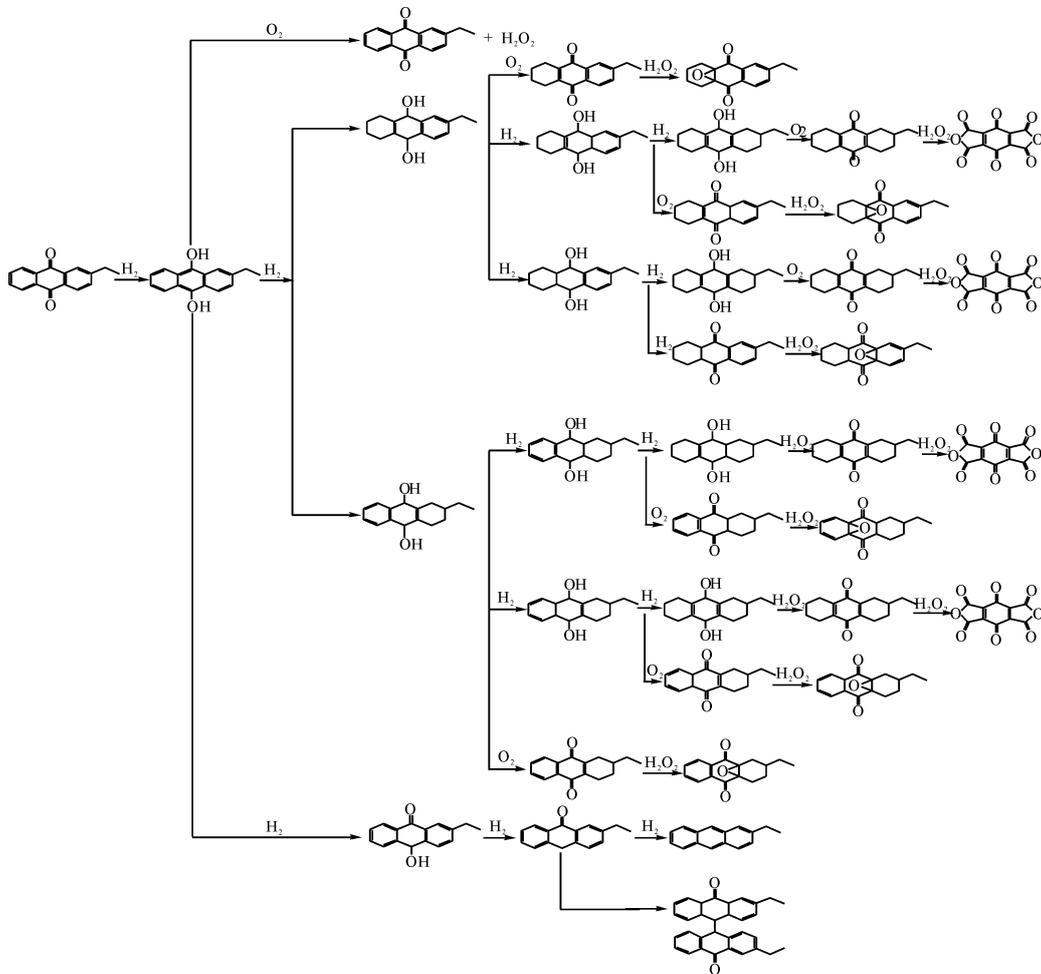


图 4 有效蒽醌的降解反应

Fig. 4 The reactions of degradation of effective anthraquinone

### 3 降解物的再生

在实际生产过程中,降解物积累到一定浓度,会造成工作液中有效蒽醌浓度的降低,引起工作液物性的改变,如密度增大、粘度增加等。同时氢化、氧化和萃取等操作都会受到不同程度的影响,生产效率降低,产品成本提高<sup>[13]</sup>。所以再生降解物是非常必要的。

由于工作液中的组成及蒽醌的降解机理较为复杂,生成的降解物种类非常多,所以很难寻求一种再生剂将所有降解物转化成为有效蒽醌。目

前,国内大多数厂家一直采用活性氧化铝作为再生剂,使某些降解物再生为有效蒽醌,稳定系统阻力,使整个工艺流程稳定运转。

此外,降解物的再生方法还有有碱液再生法、碱液和氧化剂再生法、离子交换法和四氢蒽醌脱氢法等。

#### 3.1 再生机理

3.1.1 活性氧化铝的再生机理 Kazuharu Ogasawara 等<sup>[14]</sup> 研究中指出活性氧化铝能够有效地再生工作液中的四氢-2-乙基蒽醌环氧化物,其再生机理如图 5:

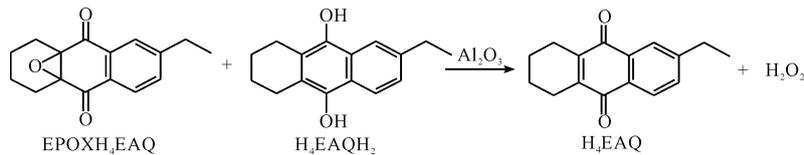


图 5 四氢-2-乙基蒽醌环氧化物的再生机理

Fig. 5 The mechanism of regeneration of EPOXH<sub>4</sub>EAQ

Reijo Aksela 等<sup>[15]</sup> 认为活性氧化铝可将 3mol 四氢-2-乙基蒽醌和 2mol 的四氢-2-乙基氢蒽醌,转化反应如图 6:

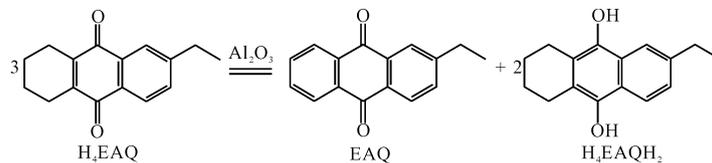


图 6 四氢-2-乙基蒽醌的转化反应

Fig. 6 The conversion of H<sub>4</sub>EAQ

Keigo Kamata 等<sup>[16]</sup> 提出在碱性条件和活性氧化铝的作用下 2-乙基蒽醌能够与过氧化氢反应得到

2-乙基蒽醌和水,但此反应进行较为缓慢,其机理如图 7:

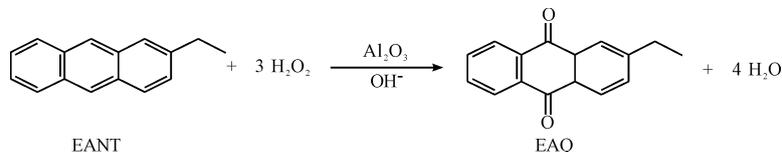


图 7 2-乙基蒽的再生机理

Fig. 7 The mechanism of regeneration of EANT

3.1.2 碱液的再生机理 Drelinkiewicz<sup>[17]</sup> 的研究认为碱性条件能够对再生反应产生有利影响。2-乙基羟基蒽酮和四氢-2-乙基羟基蒽酮是氢化反应阶段芳环中羰基键发生氢解的降解产物,在碱性条件下能够反应得到相应的 2-乙基氢蒽醌和四氢-2-乙基氢蒽醌,再生机理如图 8:

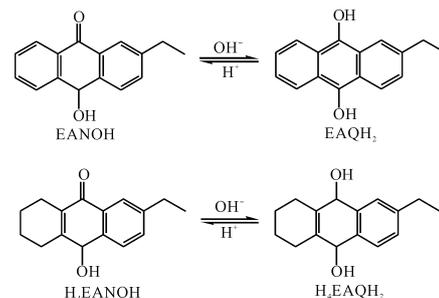


图 8 2-乙基羟基蒽酮和四氢-2-乙基羟基蒽酮的再生机理

Fig. 8 The mechanism of regeneration of EANOH and H<sub>4</sub>EANOH

Marcin Lukasiewicz 等人<sup>[18]</sup>发现 2-乙基蒽醌能够与过氧化氢在碱性的条件下能够转化为 2-乙基蒽醌和水,其机理如图 9:

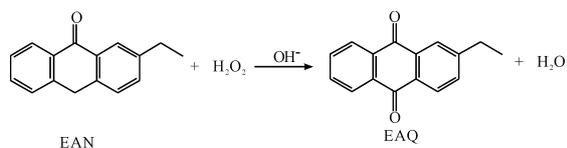


图 9 2-乙基蒽醌的再生机理

Fig. 9 The mechanism of regeneration of EAN

### 3.2 离子交换法

离子交换树脂具有交换、选择、吸附和催化等功能。该方法对工作液中的降解物具有一定的再生作用。其中,强碱性 OH 型阴离子交换剂的再生效果最佳<sup>[19]</sup>。

### 3.3 四氢蒽醌脱氢法

当工作液中的四氢蒽醌的含量过高时,会加速氧化降解,因此在工作液循环使用一段时间后需要除去一部分四氢蒽醌。通常采用催化脱氢、卤代脱氢或烯烃加氢脱氢等方法对四氢蒽醌进行脱氢。在脱氢反应中,催化剂大多采用 Pd、Pd-C、Pt、Ni 负载于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 I、II 类碳酸盐载体上。此外,烯烃加氢脱氢法也适用于蒽醌的脱氢再生<sup>[20]</sup>。

但是对于其他降解物的还原再生,目前报道较少,还存在很多不完善的地方,需要对其进行深入的研究。

### 3.4 活性氧化铝的不足

目前工业上使用的活性氧化铝再生周期较短,也较容易失活。由于工作液中的部分降解物和溶剂组分的结晶沉淀在活性氧化铝的表面,不仅堵塞孔道,也会导致活性氧化铝有效表面积下降和碱性成分的损失。失活的氧化铝应及时更换,如果超期使用将会对系统造成不良的影响。与此同时,活性氧化铝作为再生剂存在诸多不足: 1、活性氧化铝只能再生部分降解物,对降解物的再生不够彻底。2、由于活性氧化铝的机械强度不够,使得其在碱性工作液中易粉化,会增加后处理工序碱分离的负担。3、活性氧化铝是多孔性结构,对芳烃有较强的亲和力,会吸附大量的工作液,增加成本。4、使用活性氧化铝再生时,系统经常出现带水带碱现象,会对生产造成一定的影响<sup>[21]</sup>。因此,再生效果的提升是非常有必要的。

## 4 提高再生效果

随着双氧水行业的快速发展,生产工业技术的逐步提高,对再生剂的再生活性及寿命提出了更高的要求。从目前的研究来看,提高再生效果主要分为三个方面,一是对活性氧化铝进行预处理,二是对再生工艺进行改进;三是制备新型再生剂。

### 4.1 预处理活性氧化铝

长谷川浩等<sup>[22]</sup>采用质量分数为 20% 至饱和的 MgCl<sub>2</sub> 水溶液在 30℃ 的条件下对活性氧化铝处理 36 h,然后用 pH 为 10-12 的氨水溶液处理 30h,最后于 500℃ 进行焙烧 40h。采用该催化剂有效地再生工作液中的降解物,且效果优于活性氧化铝。

Veronique 等<sup>[23]</sup>在载钨前利用氟对活性氧化铝载体进行预处理,可以较好地限制烷基蒽醌的深度氢化以及降解物的形成,例如降低蒽醌环氧化合物和羟基蒽醌的形成。

Hiroshi 等<sup>[24]</sup>使用含有碱金属的 pH=10 或者更高的碱水溶液处理活性氧化铝,水洗后将其浸渍在 pH=7.1-7.5 的弱碱溶液中 30min 以上。经处理后的再生剂可以减缓 2-乙基四氢蒽醌的生成速率,其生成速率随着 pH 的增大而降低。

Drelinkiewicz 等<sup>[25]</sup>用 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 对活性氧化铝进行处理,结果显示有利于氢蒽醌的生成,而且蒽醌等降解物生成减少,同时也能够保持较高的活性。

李国印<sup>[26]</sup>运用表面原位生长技术对活性氧化铝前驱物进行原位再生,使其增加比表面积和孔容,再采用固体碱与催化剂掺杂复配技术制备负载型再生剂,避免了活性组分的流失,使再生剂具有较高活性,使寿命延长 100 天以上。

### 4.2 再生工艺的改进

Aksela 等<sup>[15]</sup>认为借助电磁波辐射的方法,可以增加活性氧化铝的再生效果。利用这种方法可以将工作液中八氢蒽醌和八氢蒽酮转化为四氢蒽醌和蒽醌,而单独使用活性氧化铝作为再生剂是不能将它们转化为有效蒽醌。同时,对四氢蒽醌向蒽醌转化的反应也起到了一定的促进作用。特别值得注意的是,采用该方法时四氢蒽醌环氧化

合物向四氢萘醌转化的速度比传统方法提高了 24.3%。

杨秀娜等<sup>[27]</sup>提供了一种萘醌法生产双氧水的工作液再生工艺。该工艺是将  $N_2$  与后处理工作液以气液逆流或者并流的方式进入再生床,后处理工作液与再生剂进行接触再生 10min-30min(操作温度为 60℃-80℃,常压)。相比于传统工艺,采用该工艺活性氧化铝的寿命延长了 108 天,有效萘醌的增加了  $12\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

张英等<sup>[28]</sup>提供了一种萘醌法生产双氧水工作液的再生方法,该工艺是在工作液进入再生床与再生剂接触进行再生后,利用再生床顶部抽真空设备在负压下进行操作将空气排出。采用该方法,工作液中有效萘醌的增加量为  $9\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,同时能够使活性氧化铝的寿命延长 30 天。

徐振祥等<sup>[29]</sup>提供一种萘醌法生产双氧水工作液连续再生的处理方法,其方法为将工作液与浓度为  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的氢氧化钠溶液按体积比 5:1 混合后,进入管式反应器内(温度为 80℃)反应 10min,然后将工作液分离出来,经 60℃ 的去离子水洗涤后进入生产系统;分离出的碱液经去离子水洗涤后用于取代部分碱液,循环使用。该方法能够实现工作液碱洗的连续再生处理,具有处理能力大,劳动强度小等优点。

#### 4.3 新型再生剂

李殿卿等<sup>[30]</sup>在活性氧化铝的表面和孔道内合成镁铝水滑石前体,再经过 500℃-600℃ 焙烧后制得再生剂。该再生剂的抗压强度为 50-150N/粒,其稳定再生周期为 6-20 个月,较工业上的再生剂使用寿命延长 2-3 倍,且工作液中的有效萘醌含量增量在 5.81%-7.01% 之间。

阮恒等<sup>[31]</sup>在生产双氧水过程中开始氧化阶段前加入 *N,N*-二丁基苯胺,其体积为双氧水工作液的总体积的 5%,氧化时间为 2h,反应温度控制在 40℃-50℃。实例中得出有效萘醌的总增加量可达  $3.61\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,增加效果较为明显。该催化剂具有良好的稳定性和催化性能,但是目前对其机理尚不

#### 参考文献:

- [1]陈勇.可持续发展的绿色产品-双氧水的用途及纯化研究[J].川化,2014,1:38-41.  
[2]梁维军,贺勇.新型萘醌加氢催化剂的制备及性能研究[J].工业催化,2014,22(9):701-704.

明确,可能与该催化剂能够在工作液中保持较强的稳定性相关。

邹继承等<sup>[32]</sup>专利提供用于萘醌降解物再生催化剂及其制造方法。该再生剂中氧化铝的含量约为 93%-97%,75nm 以上的大孔含量大于 5%,孔容大于  $0.42\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$ ,微孔径主要集中于 50Å-100Å。其制造方法为:将氢氧化铝粉碎进行焙烧,得到原粉,将其与拟薄水铝石混合,在制粒机上制得料球,然后把它送入转动设备进行表面处理。接着用 60℃ 的水将料球进行水洗,最后将其焙烧得到再生剂。该再生剂有利于萘醌降解物的还原再生,再生量达到  $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  以上,同时能够有效的抑制副反应的发生,产品的磨耗率低于 0.3%,不影响双氧水的生产。

郭子添等<sup>[33]</sup>提供了一种再生剂的制备方法。该方法是在氧化铝粉末中加入稀硝酸溶液,混合均匀后制成条状,接着在 400℃-700℃ 温度下焙烧 3h-5h,然后将条状载体在氢氧化钠溶液中浸渍,最后将其取出干燥。采用该再生剂时工作液中有有效萘醌的增量为  $5.73\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,抗压强度高达 119.9N,且其制备工艺较为简单。

何国炎<sup>[34]</sup>提供了一种双氧水工作液再生剂。该再生剂是由氧化钙与二氧化硅按一定配比组合而成的,有效萘醌的增量在  $3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ - $20\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  之间。

## 5 结语和展望

目前,萘醌法以其相对成熟的工艺成为当今世界双氧水的主要生产方法。萘醌法中关于工作液中的降解问题一直受到普遍重视。对于降解物的组成和结构、降解反应的机理以及工作液再生的机理等方面已经做了较为深入的研究,也在工业生产中取得了一定的效益,但并没有从根本上解决生产中的降解问题。找到理想的新型再生剂或再生工艺是研究的关键,对该方面的研究将对双氧水生产起着十分重要的意义。

- [3]玄光善,李青,秦秋浦.1-萘酚的合成研究[J].化学研究与应用,2013,25(12):1746-1748.  
[4]胡长诚.萘醌法制过氧化氢工艺研究改进新进展[J].化学推进剂与高分子材料,2010,8(2):1-4.

- [5]段正康,曾航日,彭叶,等.色谱-串联质谱法测定双氧水工作液中的降解物[J].分析实验室,2014,33(11):1286-1289.
- [6]Drelinkiewicz A. Kinetic aspects in the selectivity of deep hydrogenation of 2-ethylanthraquinone over Pd/SiO<sub>2</sub> [J]. *Mol Catal A: chem*, 1995, 101(1): 61-74.
- [7]段正康,彭叶,李海涛,等.一种用正相高效液相色谱分析蒽醌法生产双氧水工作液的定量分析方法[P]. CN: 201210210793.0, 2012-10-03.
- [8]段正康,曾航日,彭叶,等.正相吸附高效液相色谱法定量分析过氧化氢工作液中蒽醌及降解物[J].分析科学学报,2014,30(4):485-488.
- [9]刘航,方向晨,贾立明,等.蒽醌法生产过氧化氢反应机理和工作液研究进展[J].工业催化,2013,21(8):4-7.
- [10]Drelinkiewicz A. Investigation of 2-ethylanthraquinone degradation on palladium catalysts [J]. *Mol Catal A: Chemical*, 2006, 246: 167-175.
- [11]Drelinkiewicz A. 2-Ethylanthraquinone hydrogenation on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> the effect of water and NaOH on the degradation process [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 284: 59-67.
- [12]刘航,方向晨,贾立明,等.蒽醌法生产 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 工作液的改进[J].石油学报(石油加工),2015,31(1):72-77.
- [13]徐希武.工作液对双氧水生产的影响和控制方法[J].中国氯碱,2011,11:45-46.
- [14]Ogasawara K, Minato K, Kato K. Regeneration method of working solution [P]. US: 829696, 1999-02-02.
- [15]Espoo R A, Kiviniemi J P. Regeneration of a working solution in a hydrogen peroxide production process [P]. US: 0181741, 2003-09-25.
- [16]Kamata K, Kasai J, Yamaguchi K, Mizuno N. Efficient heterogeneous oxidation of alkylarenes with molecular oxygen [J]. *Org Lett*, 2004, 6: 3 577-3 580.
- [17]Drelinkiewicz A. Hydrogenation of 2-ethyl-9,10-anthraquinone on Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts the role of humidity in the transformation of hydroquinone form [J]. *Mol Catal A: Chem*, 2006, 258: 1-9.
- [18]Lukasiewicz M, Bogdal D, Pielichowski J. Microwave assisted oxidation of some aromatics by hydrogen peroxide at supported tungsten catalyst [J]. *Mol Divers*, 2006, 10: 491-493.
- [19]栾国颜,高维平,姚平.经离子交换树脂在过氧化氢净化中的应用进展 [J].化工进展,2004,23(7):691-695.
- [20]姚冬龄.蒽醌法生产过氧化氢工作液中的四氢蒽醌 [J].无机盐工业,2008,40(12):4-7.
- [21]项翔,余林源,徐春和.从双氧水废氧化铝中回收蒽醌的研究 [J].化工技术与开发,2015,44(3):48-50.
- [22]长谷川浩,井浦克弘,萩原猪佐夫.过氧化氢制造中使用的工作液的再生催化剂的制造方法 [P]. CN: 200810132332.X, 2008-07-11.
- [23]Veronique D, Claude V. Process for the manufacture of hydrogen peroxide [P]. US: 5342603, 1994-04-15.
- [24]Hasegawa H, Jura K, Hagiwara I, et al. Method for activating hydrogenation catalyst method for producing hydrogen peroxide including same [P]. US: 7833510, 2010-11-16.
- [25]Drelinkiewicz A, Kangas P. Hydrogenation of 2-ethylanthraquinone over Pd/SiO<sub>2</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the fixed-bed reactor: the effect of the type of the support [J]. *Catal Lett*, 2004, 94: 157-168.
- [26]李国印,俞杰.一种提高蒽醌降解物再生催化剂活性的方法 [P]. CN: 201310736807.7, 2014-04-09.
- [27]杨秀娜,张英,齐慧敏,等.一种蒽醌法生产双氧水的工作液再生工艺 [P]. CN: 201210439954.3, 2014-05-21.
- [28]张英,齐慧敏,高景山,等.一种蒽醌法生产过氧化氢的工作液再生方法 [P]. CN: 201210440126.1, 2014-05-21.
- [29]徐振祥,夏小明,郑小华,等.一种用于蒽醌法生产过氧化氢工作液连续再生的处理方法 [P]. CN: 201010227561.7, 2010-11-24.
- [30]李殿卿,冯俊婷,冯拥军,等.一种蒽醌降解物再生催化剂及其制备方法 [P]. CN: 201110085762.2, 2012-10-17.
- [31]阮恒,黄世勇,黄媚,等.烷基苯胺作为蒽醌法生产过氧化氢过程中蒽醌再生催化剂的用途 [P]. CN: 201410097020.5, 2014-06-25.
- [32]邹继承,贾显鹏,宋来峰,等.一种用于蒽醌降解物再生的催化剂及其制备方法 [P]. CN: 200810246589.8, 2009-06-17.
- [33]郭子添,黄青则,阮恒,等.蒽醌法制备过氧化氢用再生剂的制备方法 [P]. CN: 20141009092.5, 2014-06-25.
- [34]何国炎.双氧水工作液再生剂 [P]. CN: 200810060449.1, 2009-10-14.

(责任编辑 罗 娟)